

**PATENT APPLICATION**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Kazunori ANAZAWA et al.

Application No.: 10/600,352

Filed: June 23, 2003

Docket No.: 116316

For: MANUFACTURING APPARATUS AND METHOD FOR CARBON NANOTUBE

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

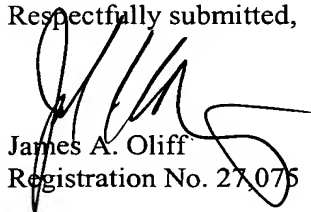
Japanese Patent Application No. 2002-322482 filed November 6, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

  
James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong  
Registration No. 36,430

JAO:JSA/mlb

Date: December 30, 2003

**OLIFF & BERRIDGE, PLC**  
**P.O. Box 19928**  
**Alexandria, Virginia 22320**  
**Telephone: (703) 836-6400**

**DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION**  
Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日                      2002年11月 6日  
Date of Application:

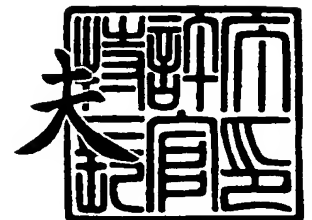
出願番号                      特願2002-322482  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [JP2002-322482]

出願人                      富士ゼロックス株式会社  
Applicant(s):

2003年11月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号    出証特2003-3093019

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE02-01886

【提出日】 平成14年11月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/02 102

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい  
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 穴澤 一則

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい  
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 渡邊 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい  
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 岸 健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい  
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 平方 昌記

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい  
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 清水 正昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【電話番号】 (0462)38-8516

## 【代理人】

【識別番号】 100087343

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 智廣

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100082739

【弁理士】

【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085040

【弁理士】

【氏名又は名称】 小泉 雅裕

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108925

【弁理士】

【氏名又は名称】 青谷 一雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114498

【弁理士】

【氏名又は名称】 井出 哲郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100120710

【弁理士】

【氏名又は名称】 片岡 忠彦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110733

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳥野 正司

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012058

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004814

【包括委任状番号】 9004812

【包括委任状番号】 9004813

【包括委任状番号】 9700092

【包括委任状番号】 0000602

【包括委任状番号】 0202861

【包括委任状番号】 0215435

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造装置および製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、最先端部が対向する 2 つの電極と、該電極間の放電領域に放電プラズマを生成するべく前記電極間に電圧を印加する電源と、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁気発生部材と、を備えるカーボンナノチューブの製造装置であって、

前記磁気発生部材を冷却するための磁気発生部材冷却手段を備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 2】 前記磁気発生部材冷却手段が、前記磁気発生部材に放熱部材を取り付けたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 3】 前記磁気発生部材冷却手段が、前記磁気発生部材に冷却管を接触させ、該冷却管内に冷却媒を循環させる手段であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 4】 さらに、前記 2 つの電極の少なくともいずれかを冷却するための電極冷却手段を備えることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 5】 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 6】 前記磁気発生部材が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように配置された複数の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、これら永久磁石および／または電磁石の全てが、同一の極を内側に向けて配置されることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 7】 前記磁気発生部材が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように配置された 4 個以上偶数個の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、隣り合う

永久磁石および／または電磁石が、交互に異なる極を内側に向けて配置されることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 8】 前記磁気発生部材が、前記放電電流の進行方向を略中心軸とする 1 つまたは 2 つのコイルからなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 9】 対向する 2 つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 $10^{-5}\text{T}$  以上  $1\text{T}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 10】 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 $0.05\text{A/mm}^2$  以上  $15\text{A/mm}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 11】 前記電源により前記電極に印加する電圧が、 $1\text{V}$  以上  $30\text{V}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 12】 前記電源により前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 13】 前記電源により前記電極に印加する電圧が直流電圧であり、かつ、対向する 2 つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 14】 少なくとも、前記放電領域、および、前記電極が、密閉容器に收容されてなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 15】 少なくとも、前記放電領域、および、前記電極が、密閉容器に收容され、かつ、該密閉容器内の雰囲気圧力および／またはガス種を調整し得る雰囲気調整手段を備えてなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 16】 前記電極の材質が、炭素、もしくは、炭素を含みかつその電気抵抗率が  $0.01\Omega\cdot\text{cm}$  以上  $10\Omega\cdot\text{cm}$  以下の物質、であることを特徴

とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 17】 最先端部が対向する 2 つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、カーボンナノチューブを製造するカーボンナノチューブの製造方法であって、

前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成し、かつ、

前記磁気発生部材を冷却しながらカーボンナノチューブの製造を行うことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 18】 前記磁気発生部材が、キュリー温度に達しないように制御しつつカーボンナノチューブの製造を行うことを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 19】 前記 2 つの電極間に電圧を印加する時間を、目的に応じて制御することを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 20】 さらに、前記 2 つの電極を冷却しながらカーボンナノチューブの製造を行うことを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 21】 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 22】 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように、かつ、全てが同一の極を内側に向けて、複数の永久磁石および／または電磁石を配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 23】 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように、かつ、隣り合うもの同士が交互に異なる極を内側に向けて、4 個以上偶数個の永久磁石および／または電磁石を配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする請求項 17 に記載



のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 24】 前記放電電流の進行方向を略中心軸とする 1 つまたは 2 つのコイルを配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 25】 対向する 2 つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 $10^{-5}$  T 以上 1 T 以下であることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 26】 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 $0.05 \text{ A/mm}^2$  以上  $15 \text{ A/mm}^2$  以下であることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 27】 前記電極に印加する電圧が、1 V 以上 30 V 以下であることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 28】 前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 29】 前記電極に印加する電圧が直流電圧であり、対向する 2 つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 30】 前記電極の材質が、炭素、もしくは、炭素を含みかつその電気抵抗率が  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$  以上  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  以下の物質、であることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 31】 前記放電領域の雰囲気圧力が、 $0.01 \text{ Pa}$  以上  $510 \text{ kPa}$  以下であることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 32】 前記放電領域の雰囲気が、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素から選ばれる少なくとも 1 のガスを含むガス雰囲気であることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 33】 前記放電領域の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガ

スを含ませることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、近年その工業的有用性が注目されているカーボンナノチューブを製造するための製造装置および製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

【非特許文献 1】

Kazunori Anazawa, Kei Shimotani, Chikara Manabe, Hiroyuki Watanabe et. al. "High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field", Applied Physics Letters. (2002)、Vol.81, No.4, p.739～p.741

【0003】

直径がカーボンファイバーよりも細い  $1\mu\text{m}$  以下の材料は、通称カーボンナノチューブと呼ばれ、カーボンファイバーとは区別されているが、特に明確な境界はない。狭義には、炭素の六角網目の面が軸とほぼ平行である材料をカーボンナノチューブと呼び、カーボンナノチューブの周囲にアモルファス的なカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含めている（なお、本発明においてカーボンナノチューブとは、この狭義の解釈が適用される。）。

【0004】

一般的に狭義のカーボンナノチューブは、さらに分類され、六角網目のチューブ（グラフェンシート）が 1 枚の構造のものはシングルウォールナノチューブ（以下、「SWNT」と略称する場合がある。）と呼ばれ、一方、多層のグラフェンシートから構成されているものはマルチウォールナノチューブ（以下、「MWNT」と略称する場合がある。）と呼ばれている。かかるカーボンナノチューブは、カーボンファイバーに比べ直径が極めて細く、高いヤング率と電気伝導性を有するために、新しい工業材料として注目を浴びている。

## 【0005】

このようにカーボンナノチューブは、炭素のみを構成元素とした新しい材料であり、力学的に、ヤング率も  $1\text{TPa}$  を越えるほど、極めて強靱である。また、カーボンナノチューブは、その内部を流れる電子が容易にバリスティック伝導をするので、大量の電流を流すことが可能である。さらに、高いアスペクト比を有しているので、電界電子放出源としての利用も進められ、輝度の高い発光素子やディスプレイの開発が行われている。さらにまた、単層のカーボンナノチューブの中には、半導体特性を示すものがあり、ダイオードやトランジスタの試作も行われている。したがって、特に機能材料の分野や電子工業の分野における活用が望まれている。

## 【0006】

従来、フラーレンやカーボンナノチューブは、抵抗加熱法、炭素棒を原料としたアーク放電等のプラズマ放電による方法、レーザーアブレーション法、アセチレンガスを用いた化学気相成長法（CVD法）等で製造できることが知られている。しかしながら、これら方法によりカーボンナノチューブが生成されるメカニズムに関しては、様々な議論があり、現在でも詳細な成長のメカニズムは明らかになっていない。

## 【0007】

カーボンナノチューブの製造に関しては、大量合成を目的に、様々な方法や改善が検討されてきた。初期において考案された抵抗加熱法は、希ガス中で2本のグラファイトの先端を接触させ、数十Aから数百Aの電流を通電させることにより、グラファイトを加熱、蒸発させる方法であった。しかし、この方法では、グラム単位の試料を得ることは非常に困難であるため、現在ではほとんど用いられていない。

## 【0008】

アーク放電法は、グラファイト棒を陽極と陰極に用い、HeやAr等の希ガス中においてアーク放電を起こすことで、フラーレンやカーボンナノチューブを合成する方法である。アーク放電により発生されるアークプラズマで、陽極先端部は約  $4000^{\circ}\text{C}$  以上の高温に達して、陽極先端部が蒸発し、多量のカーボンラジ

カルや中性粒子が生成する。このカーボンラジカルや中性粒子は、プラズマ中で衝突を繰り返し、さらにカーボンラジカルやイオンを生じ、フラーレンやカーボンナノチューブを含む煤となって、陰極や電極周辺、装置の内壁に堆積する。陽極にNi化合物、鉄化合物、希土類化合物等を含ませておけば、これらが触媒として作用し、単層のカーボンナノチューブを効率良く合成することができる。

#### 【0009】

レーザーアブレーション法は、グラファイトターゲットにパルスYAGレーザービームを照射し、グラファイトターゲット表面で高密度のプラズマを発生させ、フラーレンやカーボンナノチューブを生じさせる方法である。この方法の特徴は、成長温度が1000℃を越える高温ながらも、比較的高純度のカーボンナノチューブが得られることである。

#### 【0010】

レーザーアブレーション法における、より一層の高純度化を目的とした、SWNTの高純度化合成の手法がA. Thess et. al, Nature Vol. 273, p. 483~487において報告されている。しかし、レーザーアブレーション法では、少量のカーボンナノチューブしか得られず、効率が悪く、カーボンナノチューブの高コスト化に繋がる。また、純度としては70~90%程度に留まっており、十分に高いとは言えない。

#### 【0011】

化学気相成長法は、原料として炭素を含むアセチレンガスやメタンガス等を用い、原料ガスの化学分解反応により、カーボンナノチューブを生成する方法である。化学気相成長法では、原料となるメタンガス等の熱分解過程で起きる化学反応に依存しているので、純度の高いカーボンナノチューブを製造することが可能である。

#### 【0012】

しかし、化学気相成長法では、カーボンナノチューブの成長速度が極めて低く、効率が悪く、工業的利用は難しい。また、製造されたカーボンナノチューブの構造がアーク放電法やレーザーアブレーション法で合成されたものと比較して、欠陥等が多く、不完全である。

縦型炉を用いることで、連続成長が可能となり、高い生産能力を有する成長装置を実現することも可能であるが、この場合、得られるカーボンナノチューブの純度が低くなってしまう。

#### 【0013】

アーク放電法において、生じるアークプラズマ中では、電子やカーボンのイオン、ラジカル、中性粒子が再衝突を繰り返し、複雑な化学反応が起きているので、カーボンイオンの濃度や運動エネルギーを安定に制御することが難しく、フラーレンやカーボンナノチューブとともに、多量のアモルファスカーボン粒子やグラファイト粒子が同時に生成され、それら全てが煤として混在することになってしまう。

#### 【0014】

したがって、フラーレンやカーボンナノチューブを工業的に利用しようとする場合、フラーレンやカーボンナノチューブのみを煤から精製分離することが必要となる。特にカーボンナノチューブは溶媒に溶けないので、その精製は、遠心分離法、酸化法、ろ過法等を組み合わせ、実施されている。しかし、カーボンナノチューブと、主な不純物となるアモルファスカーボン粒子やグラファイト粒子と、の物理的性質や化学的性質がほぼ等しいので、完全に不純物を取り除くことは難しく、精製を繰り返し実施することで、高純度カーボンナノチューブを得ている。その精製過程において、分散剤として使用する界面活性剤の影響で、アルカリ金属類が残留する場合もあり、また、精製過程における力学的ダメージの影響も甚大であり、カーボンナノチューブに欠陥が多量に入ってしまう事実も知られている。

#### 【0015】

この問題を解決するために、カーボンナノチューブの合成段階において、できるだけ不純物を含まない高純度なカーボンナノチューブ、すなわち、アモルファスカーボン粒子やグラファイト粒子等を含まないようなカーボンナノチューブの合成技術が望まれている。

#### 【0016】

ところで、カーボンナノチューブの構造に欠陥が少ないアーク放電法、レーザ

ーアブレーション法においては、得られるカーボンナノチューブは長短様々であり、その形状を制御することはできなかった。そのため、所望の長さのカーボンナノチューブを得たい場合には、一旦製造した上で所望の長さのカーボンナノチューブを分別する必要があった。特にアーク放電法においては、合成するカーボンナノチューブの長さを制御することが困難であった。なお、気相成長法では、成長時間によりカーボンナノチューブの長さを制御することが可能であるが、既述の通り欠陥が多い構造となってしまう。また、上記のようにいずれの製造方法によっても、得られるカーボンナノチューブの純度が十分に高くないことから、所望の長さのカーボンナノチューブを所望の量だけ得ることは、極めて煩雑かつ高コストとなっていた。

#### 【0017】

本発明者らは、アーク放電を代表とする放電プラズマの生成領域に、所定の磁場を形成することで、極めて高純度のカーボンナノチューブの製造が可能となることを見出している（非特許文献1参照）。この方法では、放電プラズマを所定の磁場中に発生させることで、 $C^+$ や $C$ 、 $C_2$ などのラジカルを含む放電プラズマが磁場中に閉じ込められるため、放電プラズマ中の荷電粒子の衝突確率が向上し、カーボンナノチューブの生成効率を高めることができるようになったものと推定される。この結果、不純物となるアモルファスカーボンやグラファイト粒子を低減させることが可能になる。この方法により、飛躍的にカーボンナノチューブの高純度化を達成することができた。よって、次なる課題は、得られるカーボンナノチューブの形状、特に長さを適宜制御することとなる。

#### 【0018】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は上記従来の技術の問題点を解決することを課題とする。具体的には、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が極めて低い、高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く合成することのできると同時に、得られるカーボンナノチューブの形状、特に長さを適宜制御することが可能な製造装置および製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0019】

**【課題を解決するための手段】**

上記目的は、以下の本発明により達成される。すなわち本発明のカーボンナノチューブの製造装置は、少なくとも、最先端部が対向する2つの電極と、該電極間の放電領域に放電プラズマを生成するべく前記電極間に電圧を印加する電源と、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁気発生部材と、を備えるカーボンナノチューブの製造装置であって、

前記磁気発生部材を冷却するための磁気発生部材冷却手段を備えることを特徴とする。

**【0020】**

本発明のカーボンナノチューブの製造装置によれば、まず、高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く合成することができる。これは、既述の如く、放電プラズマを所定の磁場中に発生させることで、 $C^+$ や $C$ 、 $C_2$ などのラジカルを含む放電プラズマが磁場中に閉じ込められるため、放電プラズマ中の荷電粒子の衝突確率が向上し、カーボンナノチューブの生成効率を高めることができるようになったものと推定される。

**【0021】**

また、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させたときに熱が生じ、前記磁気発生部材を加熱する。一般に磁石等の磁気発生部材は、キュリー温度に達すると磁場強度が消失してしまう。この点、本発明のカーボンナノチューブの製造装置においては、前記磁気発生部材を冷却するための磁気発生部材冷却手段を備えているため、前記磁気発生部材の加熱が抑制され、長い時間放電プラズマを生成し続けることができる。本発明者らの検証により、このように所定の磁場中で放電プラズマを生成すると、時間に応じてカーボンナノチューブの長さが長くなっていくことが、今回初めてわかった。したがって、本発明のカーボンナノチューブの製造装置によれば、放電プラズマの生成時間を必要に応じて制御することができ、カーボンナノチューブの形状、特に長さを適宜制御することが可能となる。

**【0022】**

前記磁気発生部材冷却手段としては、前記磁気発生部材に放熱部材を取り付けたものや、前記磁気発生部材に冷却管を接触させ、該冷却管内に冷却媒を循環させる手段が挙げられる。

#### 【0023】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置においては、さらに、前記2つの電極の少なくともいずれかを冷却するための電極冷却手段を備えることが好ましい。放電プラズマを生成させたときに生ずる熱は、前記2つの電極をも加熱するが、電極が長時間高温になると、電極全体が蒸発し、その直径や形状が変化してしまう。これにより、放電電流密度や電圧降下が変化したり、生成して電極の最先端部に堆積したカーボンナノチューブを再分解ないし蒸発させてしまう場合もある。しかし、電極冷却手段を備えることで、かかる懸念が払拭され、より一層長い時間放電プラズマを安定的に生成し続けることができ、カーボンナノチューブの形状、特に長さ制御のラチチュードが大きくなる。

本発明のカーボンナノチューブの製造装置において、前記放電領域に生成される放電プラズマとしては、アークプラズマであることが好ましい。

#### 【0024】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置において、前記磁気発生部材としては、例えば、以下の3つの態様を挙げることができる。

- ①-a 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように配置された複数の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、これら永久磁石および／または電磁石の全てが、同一の極を内側に向けて配置される態様。
- ①-b 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように配置された4個以上偶数個の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、隣り合う永久磁石および／または電磁石が、交互に異なる極を内側に向けて配置される態様。
- ② 前記放電電流の進行方向を略中心軸とする1つまたは2つのコイルからなる態様。

#### 【0025】



本発明のカーボンナノチューブの製造装置において、対向する 2 つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度としては、 $10^{-5}\text{T}$ 以上  $1\text{T}$ 以下であることが好ましく、放電プラズマ生成時の放電電流密度としては、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 $0.05\text{A/mm}^2$ 以上  $15\text{A/mm}^2$ 以下であることが好ましい。

#### 【0026】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置において、前記電源により前記電極に印加する電圧としては、 $1\text{V}$ 以上  $30\text{V}$ 以下であることが好ましく、直流電圧であることが好ましい。また、直流電圧の場合には、対向する 2 つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることがより好ましい。

#### 【0027】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置においては、少なくとも、前記放電領域、および、前記電極が、密閉容器に收容されてなることが好ましく、その場合、該密閉容器内の雰囲気圧力および／またはガス種を調整し得る雰囲気調整手段を備えてなることがより好ましい。

本発明のカーボンナノチューブの製造装置において、前記電極の材質としては、炭素、もしくは、炭素を含みかつその電気抵抗率が  $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上  $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の物質、であることが好ましい。

#### 【0028】

一方、本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、最先端部が対向する 2 つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、カーボンナノチューブを製造するカーボンナノチューブの製造方法であって、

前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成し、かつ、

前記磁気発生部材を冷却しながらカーボンナノチューブの製造を行うことを特徴とする。

#### 【0029】

本発明のカーボンナノチューブの製造方法によれば、まず、本発明のカーボンナノチューブの製造装置の説明において述べたと同様、高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く合成することができる。また、本発明のカーボンナノチューブの製造方法によれば、前記磁気発生部材を冷却するための磁気発生部材冷却手段を備えているため、前記磁気発生部材の加熱が抑制され、放電プラズマを生成時間を必要に応じて制御することができ、カーボンナノチューブの形状、特に長さを適宜制御することが可能となる。

#### 【0030】

本発明のカーボンナノチューブの製造方法においては、前記磁気発生部材が、キュリー温度に達しないように制御しつつカーボンナノチューブの製造を行うことが好ましく、前記2つの電極間に電圧を印加する時間を、目的に応じて制御することが好ましい。

#### 【0031】

本発明のカーボンナノチューブの製造方法においては、さらに、前記2つの電極を冷却しながらカーボンナノチューブの製造を行うことで、より一層長い時間放電プラズマを生成し続けることができ、カーボンナノチューブの形状、特に長さ制御のラチチュードが大きくなる。

本発明のカーボンナノチューブの製造方法においては、前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることが好ましい。

#### 【0032】

本発明のカーボンナノチューブの製造方法において、前記所定の磁場を形成するには、例えば、以下の3つの手法を挙げることができる。

- ①-a 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように、かつ、全てが同一の極を内側に向けて、複数の永久磁石および／または電磁石を配置する手法。
- ①-b 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように、かつ、隣り合うもの同士が交互に異なる極を内側に向けて、4個以上偶数個の永久磁石および／または電磁石を配置する手法。

② 前記放電電流の進行方向を略中心軸とする1つまたは2つのコイルを配置する手法。

【0033】

本発明のカーボンナノチューブの製造方法において、対向する2つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度としては、 $10^{-5}\text{T}$ 以上 $1\text{T}$ 以下であることが好ましく、放電プラズマ生成時の放電電流密度としては、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 $0.05\text{A/mm}^2$ 以上 $15\text{A/mm}^2$ 以下であることが好ましい。

【0034】

本発明のカーボンナノチューブの製造方法において、前記電極に印加する電圧としては、 $1\text{V}$ 以上 $30\text{V}$ 以下であることが好ましく、直流電圧であることが好ましい。また、直流電圧の場合には、対向する2つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることより好ましい。

【0035】

本発明のカーボンナノチューブの製造方法において、前記電極の材質としては、炭素、もしくは、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の物質、であることが好ましい。

【0036】

本発明のカーボンナノチューブの製造方法においては、前記放電領域の雰囲気圧力が、 $0.01\text{Pa}$ 以上 $510\text{kPa}$ 以下であることが好ましく、前記放電領域の雰囲気が、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素から選ばれる少なくとも1のガスを含むガス雰囲気であることが好ましい。また、前記放電領域の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガスを含ませることもできる。

【0037】

【発明の実施の形態】

本発明の詳細を以下に説明する。

本発明のカーボンナノチューブの製造装置および製造方法においては、まず、最先端部が対向する2つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領

域に放電プラズマを生成させて、カーボンナノチューブを製造するに際し、前記放電領域に所定の磁場を形成する。この結果、本発明によれば、不純物となるアモルファスカーボンやグラファイト粒子を低減させることが可能になる。ここで、所定の磁場とは、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場である。

本発明のカーボンナノチューブの製造装置および製造方法においては、さらに、前記磁気発生部材を冷却する（製造装置にあっては、そのための磁気発生部材冷却手段を備える）ことを特徴とする。

### 【0038】

図1は、本発明のカーボンナノチューブの製造装置の一例を示す模式断面図であり、図2は図1におけるA-A断面図である。図1に示すカーボンナノチューブの製造装置は、密閉容器である反応容器（チャンバー）10内に、ホルダ41および42に保持されて配置された、最先端部が対向する2つの電極（陽極となる電極12および陰極となる電極11）と、電極11および電極12の間隙を調整可能に電極12を保持するホルダ42をスライドし得る可動装置13と、電極11および電極12の間に電圧を印加する電源18と、反応容器10内の雰囲気圧力を減圧し得る真空ポンプ14、所望のガスを収容するガスボンベ17、ガスボンベ17-反応容器10間を連通する導入管15、および、その連通状態を開閉自在とするバルブ19からなる雰囲気調整手段と、から構成される通常の放電プラズマによるカーボンナノチューブの製造装置に対して、さらに磁気発生部材冷却手段（以下、磁気発生部材冷却手段については、単に「冷却手段」と省略する場合がある。）を備えた永久磁石20～23を、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置したことを特徴とするものである。

### 【0039】

すなわち、電極11および電極12の間に電圧を印加した際に放電プラズマが生成する電極11および電極12の間の放電領域に対して、永久磁石20～23により所定の磁場を形成する。なお、永久磁石20～23は、冷却手段の一部である放熱部材30で、完全に取り囲まれた状態であるため、図1および図2にお

いて、これらは点線で示してある。冷却手段については、後に詳述する。

#### 【0040】

形成される所定の磁場としては、具体的には、①多方向の磁力線により周囲が取り囲まれ、閉塞状態となる磁場空間と、②磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動が磁力線に規制された状態となる磁場空間が挙げられる。本例のように4つの永久磁石を用いた場合には、前者①の態様の磁場を形成することができる。

#### 【0041】

形成される所定の磁場の①の態様について説明する。①多方向の磁力線により周囲が取り囲まれ、閉塞状態となる磁場空間の具体例を図3に示す。図3は、図2における永久磁石20～23についてのみ抜き出し、磁極を定めた場合の磁力線の状態を示す図である。磁力線は、実線の曲線で示されている。なお、図3において示される磁力線は、想定される全ての態様が示されているものではなく、代表的なもののみが示されている。

#### 【0042】


図3(a)は、永久磁石20～23の全てが、S極を前記放電領域に対向させて配置させたものである(①-a)。この場合、各永久磁石20～23から前記放電領域に向けて放射される磁力線は、相互に反発し合い、Aで示される領域は、多方向の磁力線により取り囲まれた状態となる。

#### 【0043】

図3(b)は、永久磁石20および22がS極を、永久磁石21および23がN極を、それぞれ前記放電領域に対向させて配置させたものである(①-b)。つまり、隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置されている。この場合、各永久磁石20～23から前記放電領域に向けて放射される磁力線は、隣り合う永久磁石に収束され、Aで示される領域は、多方向の磁力線により取り囲まれた状態となる。

#### 【0044】

以上のように、図3(a)および図3(b)に示す態様によれば、Aで示される領域に多方向の磁界が作用し、当該領域A内で放電プラズマを生成すれば、前



記放電プラズマ中の荷電粒子の運動が、電極 11－電極 12 相互間の空間内に規制されるものと推定される。このようにしてカーボンナノチューブを製造すれば、不純物濃度が低い、高純度のカーボンナノチューブを、工業的に効率良く低コストで合成することができる。

#### 【0045】

この態様の磁場の形成は、永久磁石を複数個用いることで形成することができ、必ずしも 4 個に限定されるものではない。

前者の「永久磁石の全てが、同一の極を前記放電領域に対向させて配置する態様」においては、例えば 3 個や 5 個以上の平面永久磁石を用いて、前記放電領域を取り囲むように配置してもよいし、曲面状の永久磁石を用いた場合には、2 個であっても双方の凹部同士を対向させて配置すればよい。また、永久磁石の個数の上限に限りは無い。さらに、図 3 (a) においては、S 極を前記放電領域に対向させて配置する態様としたが、全てが同一極であれば問題無く、すなわち、N 極を前記放電領域に対向させて配置することとしてもよい。

#### 【0046】

後者の「隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置する態様」においては、隣り合う永久磁石が交互に極を変える必要があることから、偶数個であることが必須であり、また、前記放電領域を磁力線で取り囲む必要があることから、永久磁石の数は 4 個以上であることが必須となるが、上限に限りは無い。

#### 【0047】

上記、所定の磁場の①の態様のその他の例としては、例えば、円筒形の永久磁石の内孔の中で放電プラズマを発生させる態様が挙げられる。

以上、永久磁石を用いて所定の磁場の①の態様について説明したが、用いる磁石は、永久磁石に限定されるものではなく、電磁石を用いても、永久磁石と電磁石の双方を用いても構わない。

#### 【0048】

形成される所定の磁場の②の態様について説明する。②磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動が磁力線に規制

された状態となる磁場空間の具体例を図4に示す。図4 (a) は、円筒体24にコイル26を巻きつけて得られる電磁石28のコイル26に電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図であり、図4 (b) は、同様にして得られた電磁石28a, 28bを同軸上に離間させて配置し、各円筒体24a, 24bに巻きつけられたコイル26a, 26bに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図である。磁力線は、実線および破線の曲線で示されている。なお、図4において示される磁力線は、想定される全ての態様が示されているものではなく代表的なもののみ、また、各磁力線についても一部のみが示されている。

#### 【0049】

図4 (a) の態様においては、磁力線が円筒体24の内部を貫通する状態となる。すなわち、円筒体24内部では、略平行の磁力線の束となっている。円筒体24の内部で放電プラズマを生成させ、かつ、円筒体24内部の磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向をほぼ一致させることで、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができると考えられる。

#### 【0050】

図4 (b) の態様においては、磁力線が円筒体24a, 24bそれぞれの内部を貫通する状態となると同時に、両者の間隙に合成磁場が形成される。合成磁場は、円筒体24a, 24bそれぞれの内部を貫通した磁力線がそのまま直進し、他方の円筒体内部を貫通し、ごく一部の磁力線は円筒体24a, 24b間の空間から漏出するものの、あたかも1つのコイルを形成しているような状態となる。つまり、円筒体24a, 24b間の空間においては、略平行の磁力線の束となっている。円筒体24a, 24b間の空間で放電プラズマを生成させ、かつ、円筒体24a, 24b間の空間の磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向をほぼ一致させることで、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができると考えられる。

#### 【0051】

円筒体24内部、または、円筒体24a, 24b間の空間における磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向とは、完全に一致させる必要は無い。完全に一致

させなくても、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができるような磁場が形成されていればよい。ただし、両者の角度をあまり大きく取ると、磁界－電界－力の関係から電極を破壊してしまう可能性があるため、 $0^{\circ} \sim 30^{\circ}$  の範囲とすることが好ましく、 $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$  の範囲とすることがより好ましい。

#### 【0052】

また、前記放電電流の進行方向が前記磁場の中心軸と完全に重ならなくても、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができればよい。ただし、磁場の中心軸からあまりに隔たったところで放電プラズマを生成させると、放電プラズマの直進性が損なわれるため、磁場の中心軸から「円筒体24内面」または「円筒体24a, 24b内面の延長」までの距離に対して、20%以内の位置に放電電流の進行方向の軸が来ることが望ましい。なお、電極最先端部が平面である場合、その平面内の任意の箇所を基点として放電プラズマが生成するため、放電電流の進行方向は本来一定しないが、本発明においては、対向する2つの電極の最先端部の中心同士を結ぶ線を、放電電流の進行方向の軸とみなす。

#### 【0053】

上記、所定の磁場の②の態様のその他の例としては、例えば、トロイダル型の電磁石を用い、該電磁石の内孔の中で放電プラズマを発生させる態様が挙げられる。

#### 【0054】

放電プラズマの種類としては、アークプラズマ、グロープラズマ等が挙げられるが、効率良くフラーレンやカーボンナノチューブ等のカーボンナノチューブを製造するためには、アークプラズマとすることが好ましい。また、前記密閉容器内の雰囲気圧力等の各種条件を制御することにより、フラーレンやカーボンナノチューブを選択的に製造することができるが、以下の説明においては、主としてカーボンナノチューブを製造する例について説明する。

#### 【0055】

本実施形態においては、図1に示すように電極11および電極12の両最先端部が対向する領域、すなわち放電プラズマの生成領域が、永久磁石20～23に囲まれた領域（永久磁石20～23における、電極12の軸方向の図面上の上端



同士を結んで形成される仮想面 X と、同様に図面上の下端同士を結んで形成される仮想面 Y との間) に位置しているが、永久磁石 20～23 は、必ずしも前記放電プラズマの生成領域そのものを取り囲む状態でなくてもよく、その近傍の領域を取り囲むように配置されていればよい。永久磁石 20～23 に囲まれた領域の近傍の領域についても、永久磁石 20～23 による磁場が形成されており、当該磁場中に放電プラズマが良好に閉じ込められるためである。

#### 【0056】

この場合の電極 12 の仮想面 Y からの距離 (永久磁石 20～23 に囲まれた領域の「近傍」と言い得る領域) は、永久磁石 20～23 による磁界が、電極 11－電極 12 間の放電プラズマの生成領域に及ぶ位置となることが条件となることから、永久磁石 20～23 の磁力等により自ずと決まってくる。具体的には、後述する「放電領域における磁束密度」を満たす範囲内とすることが好ましい。

#### 【0057】

なお、放電プラズマの生成領域としては、永久磁石 20～23 により囲まれる領域の中心位置 (仮想面 X と仮想面 Y との間) からは、ある程度ずれている方が好ましい。永久磁石 20～23 により囲まれる領域の中心位置では、形成される磁界の向きが主に電極 12 の軸方向と直交する向きとなっているか、あるいは、磁界がキャンセルされてほとんど磁場を形成していない状態であり、この中心位置からずらすことで、磁界が強まり、あるいは、放電プラズマを閉じ込めるのに有効なベクトル成分の磁界の磁束密度が一層高くなる。このとき、永久磁石 20～23 に囲まれた領域の近傍であっても、好ましい領域が存在する。具体的には、既述の通り、後述する「放電領域における磁束密度」を満たす範囲内である。

#### 【0058】

電極 11 と電極 12 との両先端部の間隙の範囲は、放電プラズマが生成される程度の範囲から選択され、降下電圧により自ずと決まってくる。一般的には、0.1～5mm 程度の範囲から選択される。

#### 【0059】

次に、本発明に特徴的な冷却手段について詳述する。

図1および図2に示すように、永久磁石20～23はそれぞれ、冷却手段の一部である放熱部材30で、完全に取り囲まれた状態となっている。図5は、永久磁石20を代表させて、これが放熱部材に取り囲まれた状態を示す模式図であり、図5(a)は放熱部材が取り付けられた永久磁石周辺の側面図、図5(b)は、図5(a)における右方向から見た正面図である。図5(a)および(b)において、永久磁石20は点線で表されており、ブロック状の銅塊32に埋め込まれ、かつ、銅蓋34で蓋をされ、銅塊32および銅蓋34からなる放熱部材30で、完全に取り囲まれた状態となっている。他の永久磁石21～23についても同様である。

#### 【0060】

この放熱部材30により永久磁石20は放熱され、蓄熱が抑制される。なお、この放熱部材30の材質は、本実施形態では銅を用いているがこれに限定されず、熱伝導性の高い材質や耐熱温度の高いものであれば如何なる材料でも採用することができ、特に熱伝導性の高い銅、炭素（グラファイト）、耐熱温度の高いタングステン、モリブデン、タンタルが好ましい。

#### 【0061】

また、本実施形態においては、図1および図2に示すように、永久磁石20～23をそれぞれ内包する4つの放熱部材30について、その内側を渡すようにチューブ（冷却管）36が、その外側を囲むようにチューブ38（冷却管）が、それぞれ取り付けられ、このチューブの中に水を循環させている。

#### 【0062】

本実施形態においては、放熱部材30により永久磁石20～23は放熱され、さらに放熱部材30がチューブ36、38内を循環する水により冷却され、永久磁石20～23の加熱が効果的に抑制される。なお、チューブ36、38内を循環させる冷却媒は、水に限定されるものではなく、液体・気体の別にかかわらず従来公知のあらゆる冷却媒を使用することができる。具体的な冷却媒の水以外の例としては、窒素ガス、エチレングリコール、液体窒素、液体ヘリウム等が挙げられる。また、チューブ36、38の材質としても、熱伝導性の高い材質のものが好ましく、放熱部材30と同様のものが好適に用いられる。

## 【0063】

本実施形態においては、冷却手段として、放熱部材と冷却媒による強制冷却の双方を組み合わせた態様を例に挙げて説明したが、本発明においては、必ずしも双方を組み合わさなければならないものではなく、所望とする冷却効果が得られるようにいずれか一方のみを採用したり、他の冷却手段と組み合わせたり等、適宜選択できる。いずれの構成の冷却手段を採用した場合であっても、カーボンナノチューブの製造の際には、当該冷却手段により、永久磁石20～23がキュリー温度に達しないように制御することが好ましい。

## 【0064】

他の冷却手段としては、ファンにより磁石および／または他の冷却手段に風を当てる手段、ペルチェ素子による磁石および／または他の冷却手段を冷却する手段等が挙げられる。

## 【0065】

また、本実施形態において、放熱部材は、冷却媒による強制冷却の双方を組み合わせた態様であることから、冷却媒に効率的に熱伝導させるべく、塊状の部材を採用しているが、放熱部材のみ、あるいはこれにファンを組み合わせた態様等においては、放熱効率を高めるべく、フィンを多数設けた形状等、表面積を大きくすることが好ましい。

一方、本実施形態において、冷却管は、チューブ36, 38の2本を配したが、勿論、必ずしも2本が要求されるわけではなく、所望とする冷却効率に応じて、1本でも3本以上でも選択することができる。

## 【0066】

次に、図1に示すカーボンナノチューブの製造装置によるカーボンナノチューブの製造例について説明する。

反応容器（チャンバー）10は、円筒形（図面上、上下に円筒の両底面が来るように配置）の密閉容器であり、その材質としては、金属、なかでもステンレスが望ましいが、アルミニウム合金や石英等も好適である。また、形状も円筒形に限定されるものではなく、箱型等所望の形状で構わない。さらに、放電領域の雰囲気、大気圧かつ空気の雰囲気とし、電極11の最先端部周辺にカーボンナノ

チューブを付着させる場合には、反応容器 10 は必須で無い、あるいは、反応容器 10 は密閉容器である必要は無い。

#### 【0067】

反応容器 10 中には、最先端部が対向する 2 つの電極である電極 11 および電極 12 が配置される。このとき、反応容器 10 の材質が金属等導電性を有する場合には、反応容器 10 と電極 11 および電極 12 とは、電氣的に絶縁された状態で固定される。なお、2 つの電極 11, 12 の配置としては、図 1 に示すように両者の軸を一致させて、完全に対向している状態とするほか、2 つの電極 11, 12 の軸に所定の角度を持たせて、最先端部同士を近接させる状態としても構わない。本発明において「最先端部が対向する」といった場合には、この後者の場合も含む概念とする。勿論、図 1 に示される前者の態様とすることが望ましい。

#### 【0068】

電極 11, 12 の配置は、電極 11 と電極 12 の対向面が平行となるようにすることが、安定なアーク放電等の放電が実現でき、効率良いカーボンナノチューブの合成ができる。

2 つの電極 11, 12 の材質としては、炭素が望ましいが、炭素を含みかつその電気抵抗率が  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$  以上  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  以下（好ましくは、 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$  以上  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下）の物質であれば好適に利用できる。

#### 【0069】

2 つの電極 11, 12 の形状としては、特に制限されるものではなく、円筒形、角筒形、載頭円錐形等が挙げられるが、円筒形が望ましい。また、2 つの電極 11, 12 の最先端部の直径（最先端部が円形で無い場合には、同一面積の円相当径）としては、特に制限されるものではないが、 $1 \text{ mm}$  以上  $100 \text{ mm}$  以下が望ましい。

#### 【0070】

対向する 2 つの電極 11, 12 のうち、電極 11 の最先端部面積が、電極 12 の最先端部面積以下であることが望ましい。電極 11 の最先端部面積を電極 12 の最先端部面積以下とすることで、得られるカーボンナノチューブの純度がより一層向上する。両者の面積比（電極 11 の最先端部面積／電極 12 の最先端部面

積)としては、0.1~0.9とすることが好ましく、0.2~0.5とすることがより好ましい。

#### 【0071】

対向する2つの電極11, 12を保持するホルダ41, 42には、電極冷却手段としての冷却媒循環配管が取り付けられている(不図示)。放電プラズマを生成させたときに生ずる熱は、電極11, 12を加熱し、この加熱により電極が高温になると電極形状が変化し、放電条件が変化する場合がある。さらに加熱が進み極めて高温になると、生成して電極の最先端部に堆積したカーボンナノチューブを再分解ないし蒸発させてしまう場合がある。しかし、ホルダ41, 42に取り付けられた冷却媒循環配管により電極11, 12の加熱が抑制され、より一層長い時間放電プラズマを安定的に生成し続けることができる。

#### 【0072】

冷却媒循環配管の取り回しは、特に制限はないが、電極11, 12が有効に冷却できるように効率的に取り回すことが望ましい。冷却媒循環配管の材質や冷却媒の種類にも制限はなく、既述の磁気発生部材冷却手段において説明したチューブ36, 38、冷却媒と同様のものを好ましく採用することができる。

#### 【0073】

また、ホルダ41, 42自体についても、熱伝導性の高い銅を採用している。したがって、ホルダ41, 42自体が、磁気発生部材冷却手段において説明した放熱部材30と同様の役割を果たす。その点、ホルダ41, 42の構造自体を電極冷却手段の一種とみなすことができる。

電極冷却手段としては、上記構成のものに限定されず、各電極が冷却可能な構成であれば問題なく採用することができる。例えば、磁気発生部材冷却手段において説明したファンやフィン型の放熱部材などが挙げられる。

#### 【0074】

なお、本実施形態では、ホルダ41, 42の双方とも電極冷却手段の機能を併せ持つ構成としたが、電極冷却手段を備える電極は、どちらか一方のみであっても構わない。勿論、双方の電極とも電極冷却手段を備えることが望ましいが、どちらか一方のみである場合には、カーボンナノチューブが生成・堆積する陰極側

に備えることが望ましい。

#### 【0075】

真空ポンプ14、ガスボンベ17、導入管15およびバルブ19からなる雰囲気調整手段により、反応容器10内の雰囲気を適宜調整することで、放電領域の雰囲気を所望の状態とする。具体的には、真空ポンプ14により反応容器10内を減圧または加圧することができ、真空ポンプ14により反応容器10内を減圧した後、バルブ19を開放して、所望のガスを収容するガスボンベ17から導入管15を介して反応容器10内に送り込むことで、所望のガス雰囲気とすることができる。勿論、大気圧かつ空気の雰囲気とする場合には、かかる雰囲気調整操作は必要でない。

真空ポンプ14としては、ロータリーポンプ、拡散ポンプ、あるいはターボ分子ポンプ等が挙げられる。

#### 【0076】

反応容器10内の雰囲気（すなわち、放電領域の雰囲気。以下同様。）の圧力としては、0.01Pa以上510kPa以下であればよいが、0.1Pa以上105kPa以下であることが好ましく、13Pa以上70kPa以下であることがより好ましい。かかる圧力とすれば、高純度のカーボンナノチューブを製造することができる。また、上記圧力範囲よりも低い圧力を選択すれば、高純度のフラーレンを生成することができる。

#### 【0077】

反応容器10内の雰囲気ガスは、特に制限されないが、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素、もしくはこれらの混合ガスが望ましい。所望のガスを導入する場合には、真空ポンプ14で反応容器10内部を排気し、その後、所定の圧力まで所望のガスを収容するガスボンベ17からガスを導入すればよい。

#### 【0078】

本発明においては、反応容器10内の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガスを含ませることもできる。この場合、含炭素物質からなるガスのみの雰囲気としてもよいし、上記各種ガス雰囲気中に含炭素物質からなるガスを導入しても

よい。雰囲気中に含炭素物質からなるガスを含ませることで、特異な構造のカーボンナノチューブを製造することができる。このカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブを中心軸とし、周りに炭素の構造体が成長したものである。

#### 【0079】

使用可能な含炭素物質としては、限定されるものではないが、エタン、メタン、プロパン、ヘキサン等の炭化水素類；エタノール、メタノール、プロパノール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；石油類；ガソリン類；一酸化炭素、二酸化炭素等の無機物；等が挙げられ、なかでもアセトン、エタノール、ヘキサンの好ましい。

#### 【0080】

磁気発生部材としての永久磁石 20～23 は、磁力を生じ得るものであれば如何なるものも用いることができる。既述のように永久磁石に代えて、電磁石を用いても構わない。形成する所定の磁場としては、既述のように図 3 および図 4 に示す形状が挙げられる。図 1 のカーボンナノチューブの製造装置においては、図 3 の (a) および (b) の 2 種類の磁場を選択することができる。

#### 【0081】

また、形成する所定の磁場においては、前記放電領域における磁力線中に、電極 11, 12 の軸（すなわち、電極 11, 12 間に形成される放電電流の進行方向）と略平行な成分をより多く含むことが、カーボンナノチューブを製造する場合、純度の高いものを得ることができ、望ましい。すなわち、図 3 で言えば、(b) よりも (a) に示す磁場の方が好ましい。本実施形態においては、図 3 (a) の配置とした。

#### 【0082】

以上のように条件が設定された図 1 のカーボンナノチューブの製造装置において、電源 18 により電極 11, 12 間に電圧を印加することで、両電極 11, 12 間に放電プラズマを生成させる。放電プラズマの種類としては、アークプラズマ、グロープラズマ等が挙げられるが、効率良くフラーレンやカーボンナノチューブ等のカーボンナノチューブを製造するためには、アークプラズマとすることが好ましい。

## 【0083】

アーク放電を行う場合には、アーク放電に先立ち、コンタクトアーク処理を行ってもよい。コンタクトアーク処理とは、電極11, 12同士を接触させておき、電圧を印加してから、可動装置13により一定の電極間距離まで電極11, 12を離して、放電プラズマを発生させる処理をいう。かかる処理により、安定した放電プラズマが容易、かつ、迅速に得られる。

## 【0084】

電極11, 12間に印加する電圧は、直流でも交流でもかまわないが、得られるカーボンナノチューブのより一層の純度向上を望む上で、直流の方が好ましい。なお、交流を印加する場合には、電極11, 12に陽極・陰極の区別は無い。

## 【0085】

放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 $0.05\text{ A/mm}^2$ 以上 $15\text{ A/mm}^2$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ A/mm}^2$ 以上 $5\text{ A/mm}^2$ 以下であることがより好ましい。ここで、「放電プラズマを発生させる電極」とは、印加する電圧が直流である場合には陰極を指し、印加する電圧が交流である場合には最先端部面積の小さい方の電極を指す（本発明において、他の規定についても同様。）。

## 【0086】

電源18により電極11, 12に印加する電圧としては、1V以上30V以下であることが好ましく、15V以上25V以下であることがより好ましい。放電により、電極12の先端部が消費されていくので、放電中に電極11, 12間距離が変化する。こうした電極11, 12間距離の変化を可動装置13により適宜調節することにより、電極11, 12間電圧が一定になるように制御することが望ましい。

## 【0087】

所定の磁場における磁束密度としては、対向する2つの電極11, 12のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端において、 $10^{-5}\text{ T}$ 以上1T以下であることが好ましい。磁束密度が $10^{-5}\text{ T}$ 未満では、有効な磁場を形成することが困難であり、1Tを超えると、装置内部に磁界を発生させる永久磁石20



～23を放電プラズマの生成領域に対して近接させて配置するのが困難となる場合があるため、それぞれ好ましくない。かかる磁束密度としては、 $10^{-4}\text{T}$ 以上 $10^{-2}\text{T}$ 以下とすることで、安定な放電が起きるため、効率的にカーボンナノチューブを生成することができる。

#### 【0088】

以上のように電極11, 12間に放電プラズマを生成させると、電極11表面から炭素が離脱し、これが反応してカーボンナノチューブが生成される。生じたカーボンナノチューブは、電極11の最先端部表面もしくはその周辺、さらには反応容器10内壁に堆積する。

#### 【0089】

既述の如く、本実施形態では、永久磁石20～23を冷却するための冷却手段（放熱部材30およびチューブ36, 38）を備えているため、永久磁石20～23の加熱が抑制され、長い時間放電プラズマを安定的に生成し続けることができる。

#### 【0090】

所定の磁場中で放電プラズマを生成した場合、その放電時間に応じてカーボンナノチューブの長さを制御できることが、今回初めてわかった。したがって、本実施形態によれば、カーボンナノチューブの形状、特に長さを適宜制御することが可能となる。その理由については、定かではないが、磁場のない環境下で、いくら放電時間を変化させてもカーボンナノチューブの長さが変化するという知見がないことから、所定の磁場中で放電プラズマを生成することがポイントであることは疑いがない。

#### 【0091】

通常、アーク放電法等でカーボンナノチューブを製造する場合、電極等にはカーボンナノチューブとともに、その時に同時に生成されるアモルファスカーボン、グラファイト粒子等が堆積した状態となる。つまり、カーボンナノチューブと同時に他の不純物も同時に生成されるわけで、供給される炭素源すべてが有効には、カーボンナノチューブ成長に寄与し得ない状況にある。

#### 【0092】

しかし、所定の磁場中で放電プラズマを生成すれば、 $C^+$ や $C$ 、 $C_2$ などのラジカルを含む放電プラズマが磁場中に閉じ込められるため、放電プラズマ中の荷電粒子の衝突確率が向上し、カーボンナノチューブの生成効率が高められる。カーボンナノチューブの生成効率向上は、勿論カーボンナノチューブの純度向上にそのまま直結するが、それと同時に、個々のカーボンナノチューブの成長にも影響を与えるのではないかと推測される。つまり、カーボンナノチューブの生成効率が低い一般的なアーク放電法等では、個々のカーボンナノチューブの成長が十分進む前に他の不純物がどんどん生成してしまい、一緒に堆積してしまうため、いくら放電時間を長くしてもカーボンナノチューブの長さは長くないが、本発明では、個々のカーボンナノチューブの成長を阻害する因子が少なく、放電時間に応じて個々のカーボンナノチューブ長さが変化するのではないかと推測されるのである。ただし、以上の作用は、あくまでも推測の域を出ない。

#### 【0093】

具体的な検証については、後述の実施例に委ねるが、図6に示すように、放電時間を長くして行くことによりカーボンナノチューブの長さもどんどん長くなっていく。図6のグラフから、カーボンナノチューブの長さは、放電時間が十分に長くなると、サチュレートして行くものと推測される。

#### 【0094】

電圧の印加時間は、放電電圧、放電環境、磁場の状態、各種温度、電極の形状・種類等により一概に言えず、適宜選択すればよい。製造するカーボンナノチューブの平均長さをより正確に制御したい場合には、予め、放電時間とカーボンナノチューブの平均長さとの検量線を引いた上で、所望のカーボンナノチューブ長さとなる放電時間を選択すればよい。

#### 【0095】

以上のように本発明によれば、製造が容易でかつ低コストなアーク放電等の放電プラズマ法を用いつつカーボンナノチューブを製造することで、極めて高純度のカーボンナノチューブでありながら、その形状、特に長さを適宜制御することができる。

#### 【0096】

**【実施例】**

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

実施例 1 においては、図 1 に示すカーボンナノチューブの製造装置を用いて、カーボンナノチューブを製造した。

具体的な各構成の条件は、以下の通りである。

**【0097】**

- ・反応容器 10： ステンレス製の円筒容器チャンバー。直径 210 mm、長さ 380 mm。
- ・電極（陰極） 11： 外径 5 mm の円筒形グラファイト棒（純度 99.9% 以上）
- ・電極（陽極） 12： 外径 15 mm の円筒形グラファイト棒（純度 99.9% 以上）

**【0098】**

- ・電極 11 の最先端部の位置： 仮想面 X と仮想面 Y との中間点から 9 mm 下方（仮想面 Y から 2 mm 上側）
- ・可動装置 13： ステッピングモーターにより電極 11 を可動可能としたもの。また、プラズマ放電時電極 11，12 距離を一定に保つように調整。
- ・電源 18： 直流アーク溶接電源（大阪電気製 AR-SB300）で、電流値を 20 A から 300 A まで制御できるもの。

**【0099】**

・永久磁石 20～23： 直径 22 mm、厚さ 10 mm の円筒形 NdFeB 系永久磁石（二六製作所製）。冷却手段として、図 32-a および図 32-b に示すように永久磁石 20～23 を組み込んだ。このとき、より詳細には、図 31-a および図 31-b に示すように永久磁石 20～23 を銅製の放熱部材 30（縦 50 mm、横 40 mm、厚さ 2.5 mm、銅蓋 34 の厚さ 2.5 mm）に埋め込み、さらに銅製のチューブ 36，38 を取り回し、チューブ 36，38 内に冷却水を循環させて、放電時の永久磁石 20～23 の温度が 100℃ を越えないように制御した。したがって、放電時に永久磁石 20～23 の温度はキュリー点を越えな

い。対向する永久磁石同士の最短距離は 82 mm。電極 11 の最先端部縁端における磁束密度は 7 mT。

#### 【0100】

・ホルダ 41：直径 30 mm、長さ 80 mm の銅製円柱体。内部に水が循環する冷却水循環配管が取り回され、電極 11 の最先端部温度が 300℃を越えないように制御した。

・ホルダ 42：直径 40 mm、長さ 120 mm の銅製円柱体。内部に水が循環する冷却水循環配管が取り回され、電極 12 の最先端部温度が 300℃を越えないように制御した。

#### 【0101】

以上の製造装置を用いて、カーボンナノチューブを製造した。反応容器 10 内は減圧せず、101.325 kPa（1 気圧）の空気で行った。電極 11，12 間にアーク放電を行うため、はじめはコンタクトアーク処理を行い、放電開始後、電極 11，12 間を 0.5 mm～3 mm 程度離れた。電源 18 により印加した電圧は、18 V の直流電圧とした。以上の条件下で、放電時間として 30 秒間、60 秒間、90 秒間、120 秒間および 150 秒間の 5 水準でアーク放電を行った。電流値は 40 A であり、電極 11 の最先端部面積に対する放電電流密度は、2.0 A/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0102】

放電後、電極 11 を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察した。走査型電子顕微鏡観察には、日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-4500 を使用し、倍率 20000 倍で行った。走査型電子顕微鏡観察により、高純度（95% 程度）のカーボンナノチューブが生成していることが確認された。

#### 【0103】

さらにそのサンプルを、透過電子顕微鏡で観察した。透過電子顕微鏡観察には、日立製作所製 H-9000 NA を使用し、倍率 5,000～30,000 倍で行った。観察領域内のカーボンナノチューブ 100～200 本について、その長さを実測し、さらに放電時間ごとに平均長さを計算した。図 6 に、その結果を示す。ここで図 6 は、本実施例により得られたカーボンナノチューブの平均長さ（

$\mu\text{m}$ ) と放電時間 (sec.) との関係を示すグラフである。図 6 からわかるように、本実施例によれば、放電時間を適宜調整することにより、得られるカーボンナノチューブの長さを制御することが可能であることがわかる。

#### 【0104】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が極めて低い、高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く合成することのできると同時に、得られるカーボンナノチューブの形状、特に長さを適宜制御することが可能な製造装置および製造方法を提供することができる。

#### 【0105】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置および製造方法は、その構成が簡単であるにもかかわらず極めてその効果が大きいことから、工業的有用性は極めて高い。

#### 【0106】

今まで、製造してみなければどのようなカーボンナノチューブができるかわからなかったカーボンナノチューブの製造分野において、精製や分別によらず、製造段階でカーボンナノチューブの形状、特に長さを適宜制御することができる本発明の製造装置および製造方法は、極めて有用性が高く、当該分野における飛躍的な技術的革新をもたらし得るものである。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のカーボンナノチューブの製造装置の一例を示す模式断面図である。

【図 2】 図 1 における A-A 断面図である。

【図 3】 図 2 における永久磁石についてのみ抜き出し、磁極を定めた場合の磁力線の状態を示す図であり、(a) は永久磁石の全てが、S 極を放電領域に対向させて配置させた状態を示す図であり、(b) は隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を放電領域に対向させて配置させた状態を示す図である。

【図 4】 磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズ

マ中の荷電粒子の運動を磁力線の方に規制された状態となる磁場空間の具体例を示す図であり、(a)は電磁石のコイルに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図であり、(b)は、電磁石を同軸上に離間させて配置し、各電磁石のコイルに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図である。

【図5】 永久磁石が放熱部材に取り囲まれた状態を示す模式図であり、(a)は放熱部材が取り付けられた永久磁石周辺の側面図、(b)は、(a)における右方向から見た正面図である。

【図6】 実施例により得られたカーボンナノチューブの平均長さと放電時間との関係を示すグラフであり、縦軸がカーボンナノチューブの平均長さ ( $\mu\text{m}$ ) を、横軸が放電時間 (sec.) である。

【符号の説明】

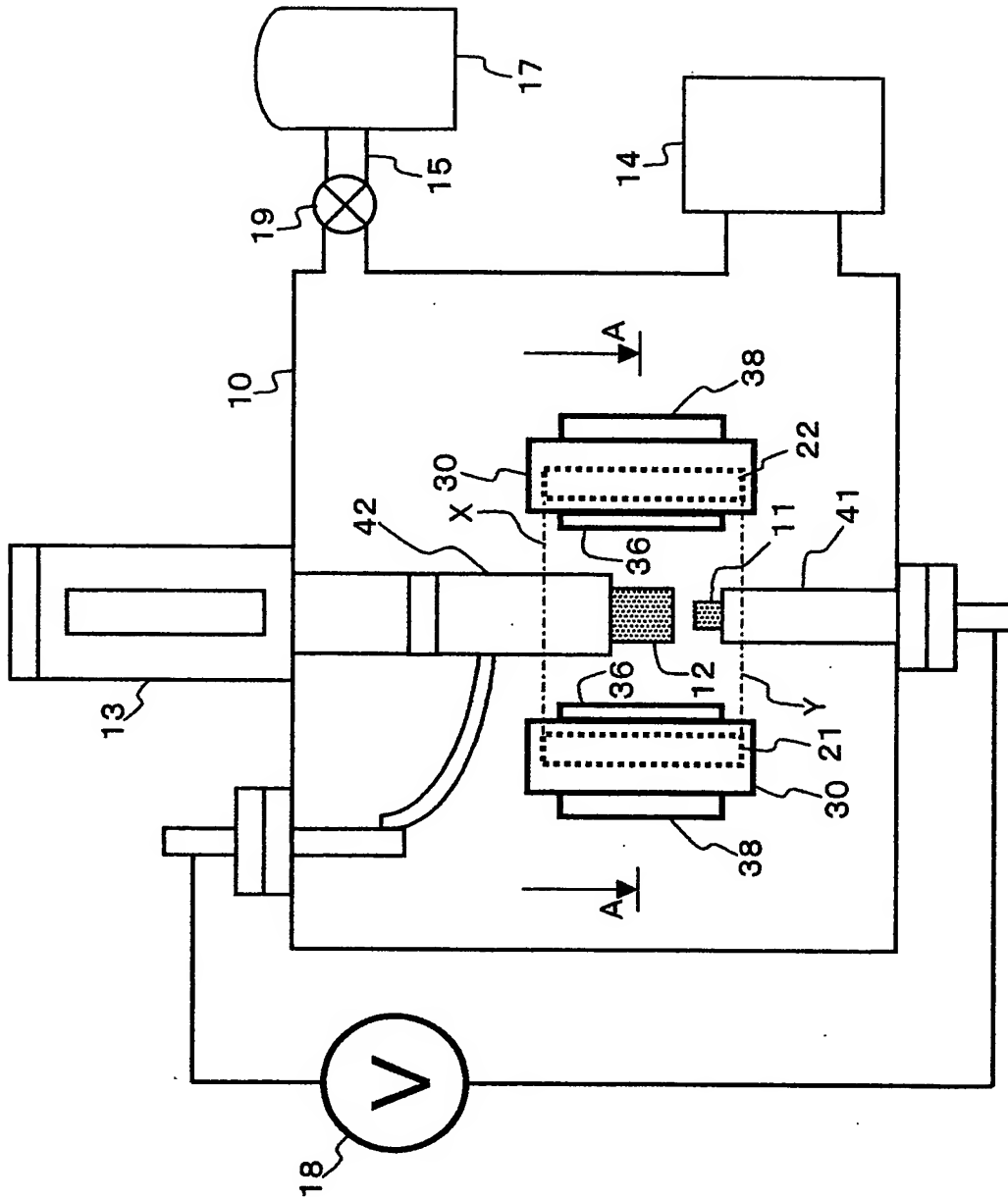
- 10 反応容器
- 11 電極 (陰極)
- 12 電極 (陽極)
- 13 可動装置
- 14 真空ポンプ
- 15 導入管
- 17 ガスボンベ
- 18 電源
- 19 バルブ
- 20～23 永久磁石 (磁気発生部材)
- 24、24a、24b 円筒体
- 26、26a、26b コイル
- 28、28a、28b 電磁石 (磁気発生部材)
- 30 放熱部材
- 32 銅塊
- 34 銅蓋
- 36、38 チューブ (冷却管)

4 1、4 2 ホルダ

【書類名】

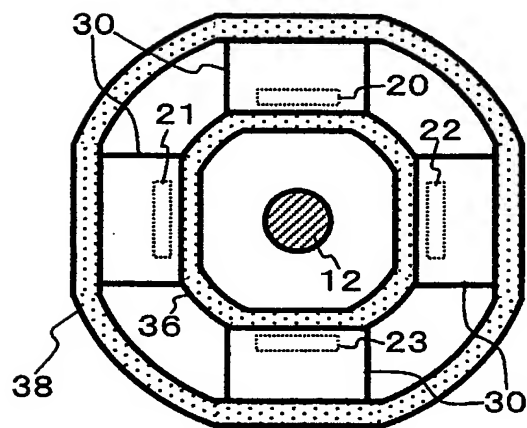
図面

【図 1】

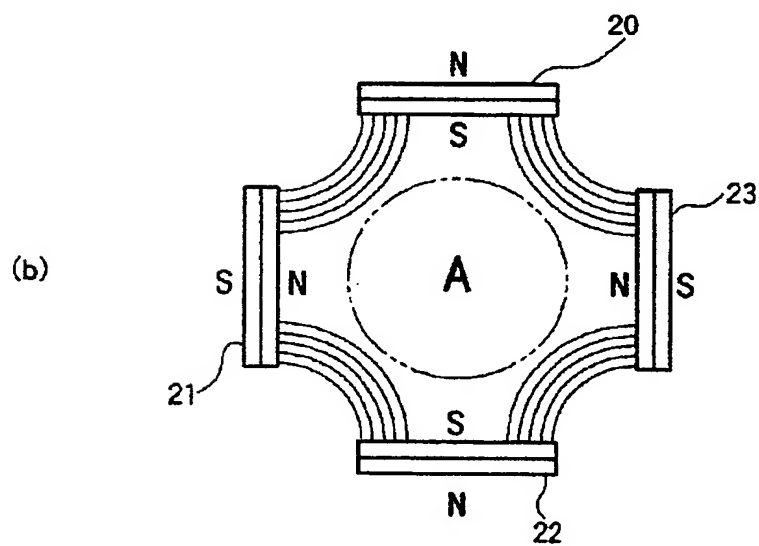
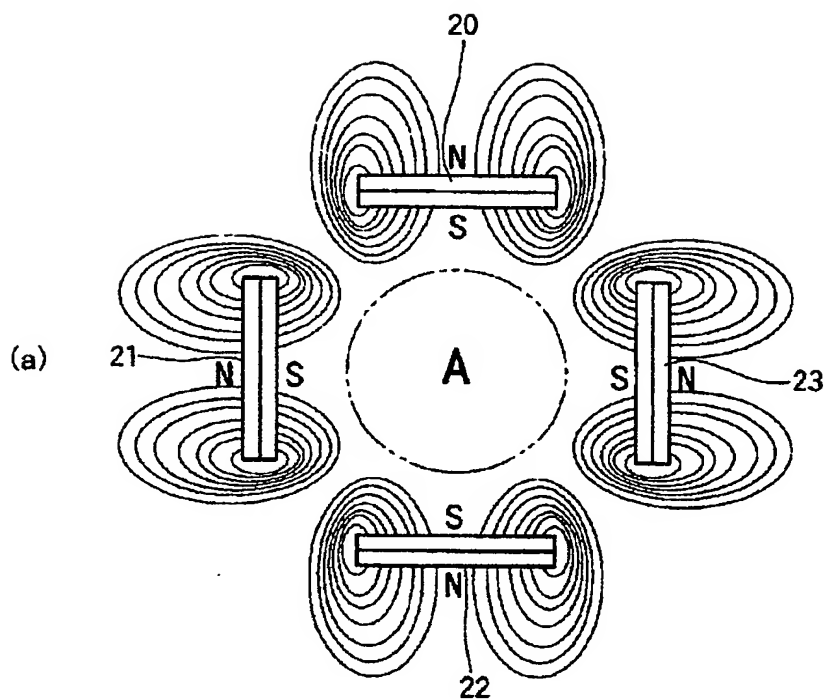




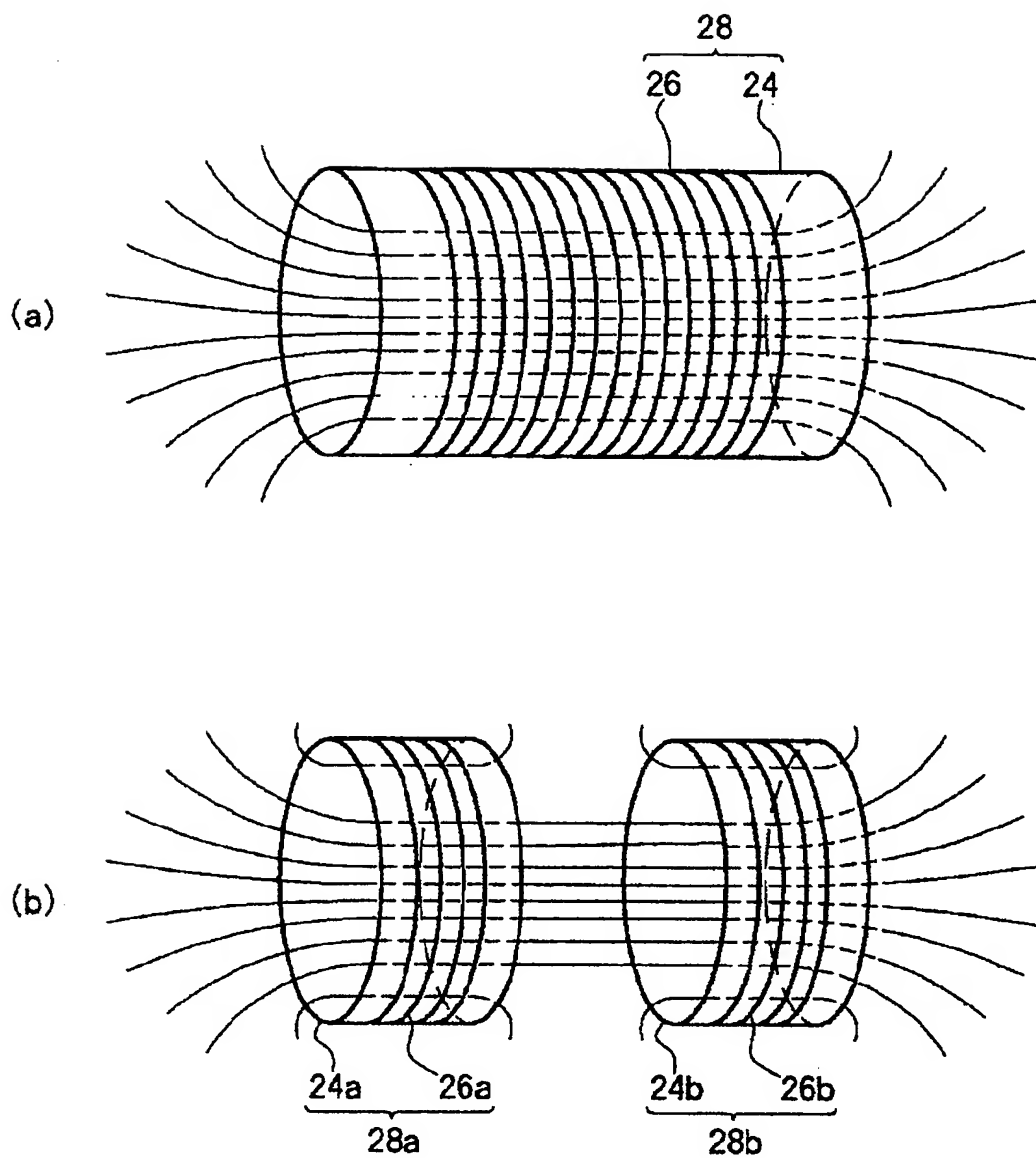
【図 2】



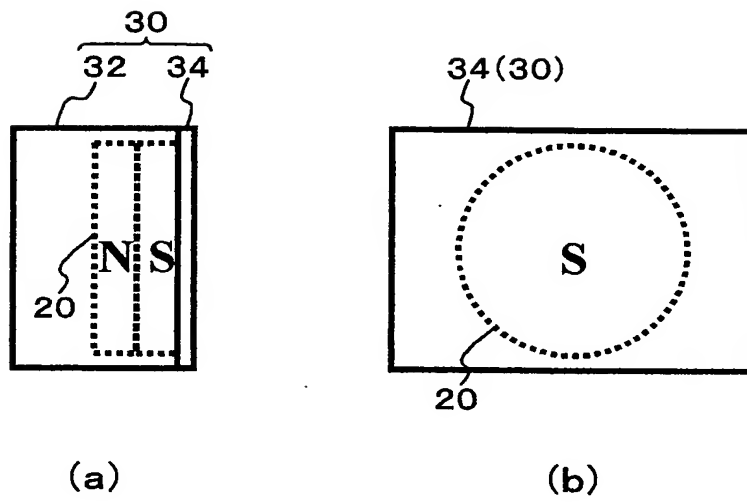
【図 3】



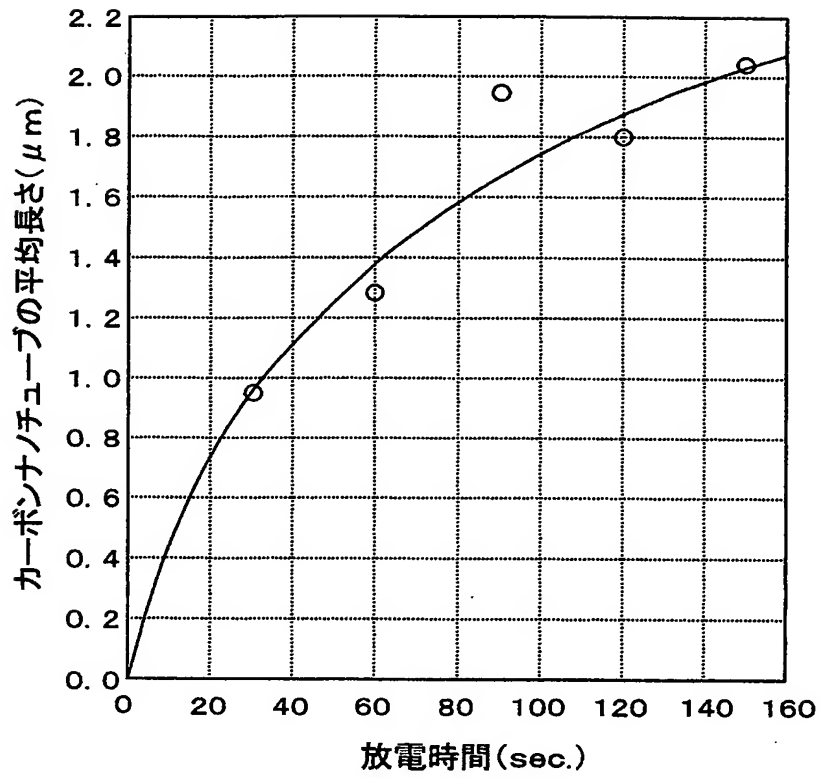
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く合成することのできると同時に、得られるカーボンナノチューブの特に長さを適宜制御することが可能な製造装置および製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、最先端部が対向する2つの電極11、12と、該電極11、12間の放電領域に放電プラズマを生成するべく電極11、12間に電圧を印加する電源18と、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁気発生部材21、22と、を備え、磁気発生部材21、22を冷却するための磁気発生部材冷却手段30、36、38を備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置、および磁気発生部材冷却手段30、36、38を冷却しながらカーボンナノチューブの製造を行うことを特徴とする製造方法である。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 2 2 4 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 4 9 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社